

416014

16 JUN



FCY-7-75

Int. Cl.:	416014
	C07D // A61K

Como divisional de la solicitud de patente N° 387.377 del 18 de enero 1.971

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

### PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: L' O R E A L

RESIDENCIA: 14 Rue Royale, PARIS, Francia.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE

NUEVAS SALES DE INDAMINAS

Prioridad: Patente luxemburguesa n.º 61.354 del 17.7.70 y  
" " " 62.426 " 15.1.71

rmb.

416014

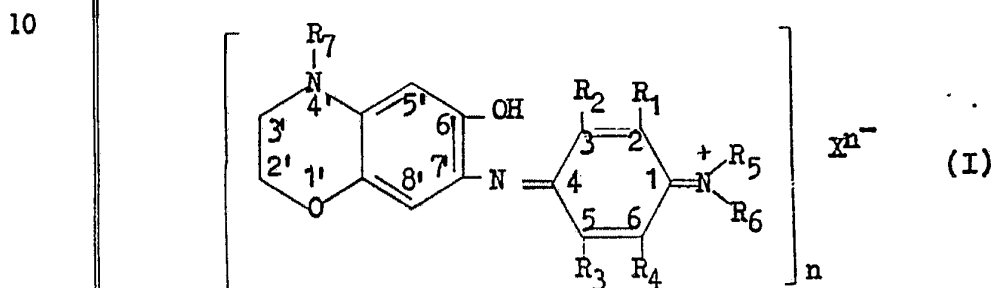
- 2 -



1 La presente invención se refiere a nuevas sales de indaminas utilizables para la tinción de fibras que ratínicas, en particular de cabellos humanos.

5 La invención se refiere igualmente al procedimiento de preparación de estas sales de indaminas, así como a las composiciones tintóreas que contienen en solución por lo menos una de estas sales de indaminas.

Así la invención tiene por objeto nuevas sales de indaminas que responden a la fórmula general:



15 donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  representan cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o de halógeno o un radical alquilo inferior o alcoxi inferior conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono,  $R_5$  y  $R_6$  representan cada uno de ellos o un radical alquilo inferior conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono o un radical hidroxialquilo, aminoalquilo, acilaminoalquilo, piperidinoalquilo o morfolinoalquilo,  $R_7$  es un átomo de hidrógeno o un radical metilo o etilo,  $n$  es un número entero igual a 1 ó 2 y  $X^{n-}$  representa un anión monovalente o divalente derivado de un ácido mineral u orgánico y en particular es  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $[\text{Cl}_3\text{Zn}]^-$  o  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Bien entendido, la fórmula (I) anterior no excluye las formas tautómeras posibles de estas nuevas sales de indaminas.

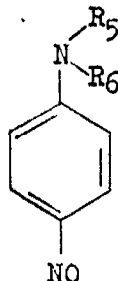
20

25

30 Las sales de indaminas de fórmula (I) pueden ser obtenidas por el método de preparación siguiente:



1                    Se condensa una para-nitrosoanilina sustituida  
de fórmula general:



10                    donde R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> tienen el significado dado anteriormente, con  
una 6-hidroxi-fenomorfolina, efectuándose esta condensación  
en medio alcohólico y en presencia de cloruro de cinc. Así  
se aísla un cloruro doble de cinc e indamina.

15                    Las sales de indamina de acuerdo con la inven-  
ción constituyen colorantes que presentan buena solubilidad  
en el agua y en el alcohol y un gran poder tintóreo en una  
zona de pH comprendida entre 3 y 10.

20                    Por consiguiente, la presente invención tiene  
igualmente por objeto el nuevo producto industrial que cons-  
tituye una composición tintórea para fibras queratínicas,  
en particular para cabellos humanos, caracterizada por el  
hecho de que contiene por lo menos un compuesto de fórmula  
(I).

25                    Las composiciones tintóreas de la invención pue-  
den contener únicamente compuestos de fórmula (I), en cuyo  
caso permiten obtener sobre cabellos blancos tintes que van  
del azul al verde y ésto al cabo de un tiempo de aplicación  
que puede ser extraordinariamente reducido, del orden de 3  
minutos a la temperatura ambiente.

30                    La concentración de los compuestos (I) en las  
composiciones tintoriales puede variar entre 0,005 % y 1 %.  
Esta concentración puede ser muy baja, dada la excepcional

416014

- 4 -

10 JUN



1 afinidad de estos colorantes por las fibras queratínicas.

5 Las composiciones de la invención pueden contener otros colorantes como nitrofenilendiaminas, colorantes antraquinónicos, indofenoles, indoanilinas u otras indaminas.

10 Las composiciones de la invención permiten obtener tonalidades luminosas, muy frecuentemente irisadas y ricas en reflejos, que permiten enmascarar el rojo de los cabellos castaño rojizos o moreno rojizos y obtener morenos intensos de reflejos verde bronce.

15 Las composiciones tintóreas de la invención se presentan con mucha frecuencia en forma de soluciones acuosas o hidroalcohólicas. Preferiblemente se emplea el etanol pero se puede utilizar igualmente el butilglicol o alcoholes polioxietilenados. También pueden contener espesadores y se presentan bajo forma de cremas o geles.

20 Las composiciones de la invención pueden contener además diferentes ingredientes utilizados en cosmética, tales como agentes humectantes, agentes dispersantes, agentes de hinchamiento, agentes de penetración, emolientes o perfumes. Por otra parte, pueden ser acondicionadas en frascos para aerosol.

25 El pH de las composiciones tintóreas de la invención puede variar entre 3,5 y 11, pero en general está comprendido entre 5 y 9.

30 La tinción de fibras queratínicas, en particular de cabellos humanos, empleando las composiciones tintóreas de la invención, se efectúa de la forma habitual por aplicación de la composición sobre las fibras a teñir, con las cuales se deja en contacto durante tiempos que oscilan

10 JUN



416014

1      entre 3 y 30 minutos, estando seguida esta aplicación de en-  
juagado y eventualmente de lavado y secado de las fibras.

5      Los colorantes de la invención pueden ser uti-  
lizados igualmente en forma de lociones capilares de marca-  
do del cabello.

10     En consecuencia, la presente invención tiene  
igualmente por objeto el nuevo producto industrial que cons-  
tituye una composición caracterizada por el hecho de que  
contiene, en solución hidroalcohólica, por lo menos una re-  
sina cosmética y por lo menos un compuesto de fórmula (I).

15     La proporción de compuestos de fórmula (I) en  
las lociones de marcado de la invención puede ser extraordi-  
nariamente baja. Esta proporción varía generalmente entre  
0,005 y 0,5 % en peso.

20     Entre las resinas cosméticas que pueden entrar  
en la composición de las lociones de marcado según la inven-  
ción, podemos citar la polivinilpirrolidona y los copolíme-  
ros de ácido crotónico y acetato de vinilo, vinilpirrolido-  
na y acetato de vinilo, etc. Estas resinas se utilizan en  
la proporción de 1 a 3 % en peso.

25     Los alcoholes adecuados para la realización de  
las lociones de marcado según la invención son los alcoholes  
de bajo peso molecular, preferiblemente etanol o isopropa-  
nol. Estos alcoholes se utilizan en la proporción de 20 a  
50 % en peso.

30     El pH de las lociones de marcado de la inven-  
ción puede variar entre 4 y 10; no obstante, está compren-  
dido preferiblemente entre 5 y 9.

30     Las lociones de marcado de la invención que  
contienen únicamente colorantes de fórmula (I), constituyen

416014



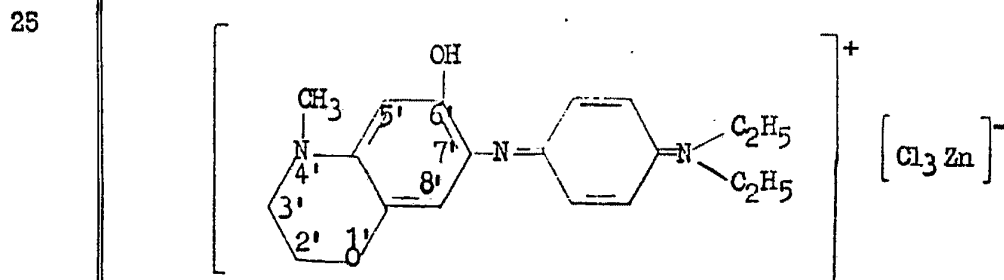
1 composiciones tonalizantes que permiten comunicar a los ca-  
bellos unas tonalidades extraordinariamente luminosas, ri-  
cas en reflejos nacarados e irisados, tan apreciados en el  
5 campo de la cosmética. Permiten enmascarar el rojo de los  
cabellos castaños rojizos o morenos rojizos, comunicándoles  
eventualmente reflejos bronceados.

Las lociones de marcado de la invención pueden  
contener igualmente otros colorantes, por ejemplo nitrofe-  
nilendiaminas, colorantes antraquinónicos, indoanilinas,  
10 indofenoles u otras indaminas, permitiendo obtener así to-  
nalidades muy variadas pero siempre caracterizadas por la  
riqueza de sus reflejos.

Las lociones de marcado de la invención se em-  
plean de la forma habitual por aplicación a los cabellos hú-  
medos previamente lavados y enjuagados, seguida de arrolla-  
15 miento y secado de los cabellos.

Los ejemplos que siguen están destinados a ilus-  
trar los diferentes aspectos de la presente invención, en-  
tendiéndose que no presentan ningún carácter limitativo.

20 EJEMPLO 1  
Preparación de cloruro doble de cinc y N-(6'-hidroxi-4'-me-  
til-1'-oxa-4'-aza-1',2',3',4'-tetrahidro-7'-naftil) -N',N'-  
dietilbenzoquinonimina-iminio



416014

- 7 -

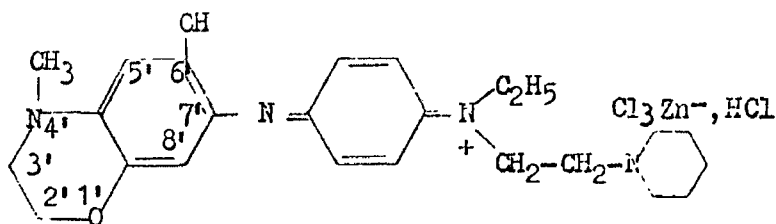


1 En 30 cm<sup>3</sup> de alcohol absoluto se introducen,  
 por una parte, 0,03 moles (5,35 g) de para-nitrosodietilani-  
 lina y, por otra parte, 0,03 moles (4,95 g) de 6-hidroxi-4-  
 5 metil-fenomorfolina y después se añaden 0,03 moles (4,08 g)  
 de cloruro de cinc anhidro. Se calienta durante 30 minutos  
 a reflujo y después se enfría y se filtra el precipitado  
 formado. De esta forma se recogen 10,4 g de cloruro doble de  
 cinc e indamina.

10 Zn % calculado para [C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [Cl<sub>3</sub>Zn]<sup>-</sup> 13,0  
 Zn % encontrado (valorado en forma de ZnO) 12,6

#### EJEMPLO 2

Preparación de cloruro doble de cinc y N-(6'-hidroxi-4'-  
 metil-1'-oxa-4'-aza-1',2',3',4'-tetrahidro-7'-naftil)-N',-  
 15 N'-etil-ε-piperidinoetilbenzoquinona-imina-iminio



20 En 20 cm<sup>3</sup> de alcohol absoluto, se introducen,  
 por una parte, 0,005 moles (1,67 g) de dihidrocloruro de pa-  
 ra-nitroso-N-etil-N-piperidinoetilanolina y, por otra parte,  
 0,005 moles (0,83 g) de 6-hidroxi-4-metil-fenomorfolina y  
 25 después se añaden 0,8 g de cloruro de cinc anhidro y la mez-  
 cla se calienta a reflujo durante 30 minutos. Después de en-  
 fríar, se filtra, se lava con alcohol absoluto y después con  
 acetato de etilo. De esta forma se obtienen 1,8 g de cloruro  
 doble de cinc e indamina, cromatográficamente puro.

30



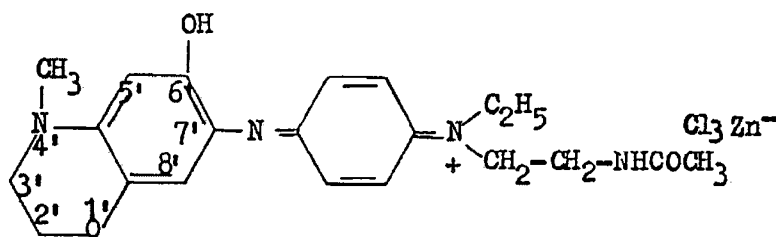
416014

1

EJEMPLO 3

Preparación de cloruro doble de cinc y N-(6'-hidroxi-4'-metil-1'-oxa-4'-aza-1',2',3',4'-tetrahidro-7'-naftil)-N',N'-etil-β-acetilaminoetilbenzoquinona-imina-iminio

5



10

En 20 cm<sup>3</sup> de alcohol absoluto, se introducen, por una parte, 0,005 moles (1,18 g) de para-nitroso-N-etil-N-β-acetilaminoetilanolina, y por otra parte, 0,005 moles (0,83 g) de 6-hidroxi-4-metil-fenomorfolina y después se añaden 0,80 g de cloruro de cinc anhidro y se calienta la mezcla a reflujo, con agitación, durante 30 minutos. Después de enfriar, se filtra, se lava con alcohol absoluto y se seca a vacío. Se obtienen 2,2 g de cloruro doble de cinc e imidamina, cromatográficamente puro.

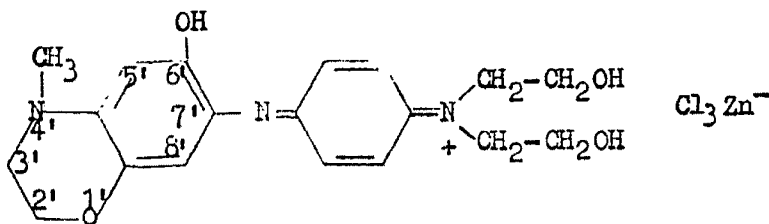
15

EJEMPLO 4

20

Preparación de cloruro doble de cinc y N-(6'-hidroxi-4'-metil-1'-oxa-4'-aza-1',2',3',4'-tetrahidro-7'-naftil)-N',N'-di-β-hidroxi-etilbenzoquinona-imina-iminio

25



30

En 20 cm<sup>3</sup> de alcohol absoluto se introducen, de una parte, 0,005 moles (1,05 g) de para-nitroso-N,N-di-β-hidroxi-etilanolina y, de otra parte, 0,005 moles (0,83 g).

416014

- 9 -

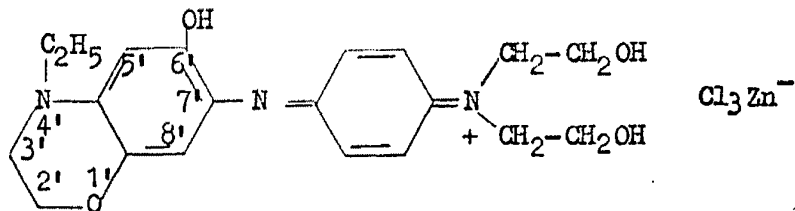
16 JUN 1964



1 de 6-hidroxi-4-metil-fenomorfolina y después se añaden 0,8  
g de cloruro de cinc anhidro y la mezcla se calienta a re-  
flujo, con agitación, durante 30 minutos. Después de enfriar  
se filtra y se lava con alcohol absoluto. Se obtienen 2,30 g  
5 de sal doble de cinc e indamina, cromatográficamente pura.

#### EJEMPLO 5

Preparación de cloruro doble de cinc y N-(6'-hidroxi-4'-  
etil-1'-oxa-4'-aza-1',2',3',4'-tetrahidro-7'-naftil)-N',-  
10 N'-di-β-hidroxi-etilbenzoquinona-imina-iminio



15 En 20 cm<sup>3</sup> de alcohol absoluto se introducen,  
de una parte, 0,005 moles (1,05 g) de para-nitroso-N,N-di-β-  
hidroxi-etilanilina y, de otra parte, 0,005 moles (0,90 g)  
de 6-hidroxi-4-metil-fenomorfolina y después se añaden 0,8 g  
de cloruro de cinc anhidro y la mezcla de reacción se calien-  
20 ta a reflujo, con agitación, durante 30 minutos. Después de  
enfriar, se filtra y se lava con alcohol absoluto. Se obtie-  
nen 2,25 g de sal doble de cinc e indamina, cromatográfica-  
mente pura.

#### EJEMPLO 6

Se prepara la solución siguiente:

25	Colorante del Ejemplo 1	0,05 g
	Copolímero de ácido crotónico y acetato de vinilo	2 g
	Alcohol de 96°	50 g
	Agua, c.s.p.	100 g
30	Trietanolamina, c.s.p.	pH 7

416014

- 10 -

16 Jun 1963



1 Esta solución, aplicada en loción de marcado sobre cabellos blancos en un 95 %, da una coloración azul más sotis de reflejos intensamente plateados.

EJEMPLO 7

5 Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 1	0,2 g
Nitro-para-fenilendiamina	0,05 g
Alcohol de 96°	20 g
Agua, c.s.p.	100 g
10 Amoniaco de 22°B c.s.p.	pH 9

Esta solución, aplicada sobre cabellos naturalmente blancos al 95 % durante 20 minutos, a la temperatura ambiente, después de aclarado y lavado da un tono castaño claro nacarado.

15

EJEMPLO 8

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 2	0,05 g
Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotónico (Acetato de vinilo 90 % - ácido crotónico 10 %, 20 peso molecular 45.000 a 50.000)	2 g
Alcohol de 96° c.s.p.	50°
Agua c.s.p.	100 g
Trietanolamina, c.s.p.	pH 7

25

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad azul más sotis de reflejos plateados.

EJEMPLO 9

Se prepara la solución siguiente:

30

Colorante del Ejemplo 2	0,15 g
- - -	

416014

-11 -



1	N- [(4'-hidroxi)fenil] -2,6-dimetil-benzoquinona- imina	0,25 g
	Alcohol de 96°	25 g
	Agua, c.s.p.	100 g
5	Amoniaco de 22°B, c.s.p.	pH 9,5

Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre  
cabellos naturalmente blancos al 95 %, les comunica, des-  
pués de enjuagado y lavado, una tonalidad gris plata.

EJEMPLO 10

10 Se prepara la solución siguiente:

	Colorante del Ejemplo 2	0,10 g
	Alcohol de 96°	25 g
	Agua, c.s.p.	100 g
	Amoniaco de 22°B, c.s.p.	pH 9

15 Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre  
cabellos naturalmente blancos al 95 %, les comunica, después  
de enjuagado y lavado, una tonalidad azul intensa plateada.

EJEMPLO 11

	Colorante del Ejemplo 2	0,1 g
20	N- [(2',4'-diamino-5'-metoxi)fenil] benzoquino na-imina	0,2 g
	Alcohol de 96°	25 g
	Agua, c.s.p.	100 g
	Amoniaco de 22°B, c.s.p.	pH 10

25 Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre  
cabellos naturalmente blancos al 95 %, les comunica, después  
del enjuagado y lavado, una tonalidad palo de rosa.

EJEMPLO 12

30 Se prepara la solución siguiente:

	Colorante del Ejemplo 3	0,1 g
--	-------------------------	-------

416014

- 12 -

16 JUN



1	Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotonico	2 g
	Alcohol de 96° c.s.p.	50°
	Agua, c.s.p.	100 g
	Trietanolamina, c.s.p.	pH 7

5 Esta solución, aplicada en loción de marcado sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad azul plateada.

EJEMPLO 13

Se prepara la solución siguiente:

10	Colorante del Ejemplo 3	0,1 g
	Agua, c.s.p.	100 g

El pH de la solución es 7.

15 Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, les comunica, después de enjuagado y lavado, una tonalidad gris azulada.

EJEMPLO 14

Se prepara la solución siguiente:

20	Colorante del Ejemplo 3	0,2 g
	Agua, c.s.p.	100 g
	Acido láctico al 10 %, c.s.p.	pH 4

25 Esta solución, aplicada durante 10 minutos sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, les comunica, después de enjuagado y lavado, una coloración gris plata de ligeros reflejos verdes.

EJEMPLO 15

Se prepara la solución siguiente:

30	Colorante del Ejemplo 3	0,025 g
	N- [(4'-hidroxi-3',5'-dimetil)fenil] -2,6-dimetil-benzoquinona-imina	0,125 g
	Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotonico	2 g

416014

- 13 -

15 Jun 1958



1	Alcohol de 96 <sup>o</sup> , c.s.p.	50 <sup>o</sup>
	Agua, c.s.p.	100 g
	Trietanolamina, c.s.p.	pH 7

5 Esta solución, aplicada en loción de marcado sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad parma clara de reflejos nacarados.

EJEMPLO 16

Se prepara la solución siguiente:

	Colorante del Ejemplo 4	0,04 g
10	N-[(2',4'-diamino-5'-metil)fenil]benzoquinona-imina	0,05 g
	Nitro-para-fenilendiamina	0,04 g
	Alcohol de 96 <sup>o</sup> , c.s.p.	40 <sup>o</sup>
	Agua, c.s.p.	100 g
15	Amoniaco de 22 <sup>o</sup> B, c.s.p.	pH 10

Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, les comunica, después de enjuagado y lavado, una tonalidad castaño ceniza claro de reflejos violín.

20 EJEMPLO 17

Se prepara la solución siguiente:

	Colorante del Ejemplo 4	0,05 g
	N-[(4'-hidroxi)fenil]3-amino-6-metil-benzoquina-imina	0,20 g
25	Nitro-orto-fenilendiamina	0,10 g
	Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotónico (acetato de vinilo 90 % - ácido crotónico 10%, peso molecular 45.000 a 50.000)	2 g
	Alcohol de 96 <sup>o</sup> , c.s.p.	50 <sup>o</sup>
30	Agua, c.s.p.	100 g

416014

- 14 -



10 JUN 1973

1 Trietanolamina c.s.p. pH 7

Esta solución, aplicada en loción de marcado so  
bre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad bronce  
claro dorado.

5 EJEMPLO 18

Se prepara la solución siguiente:

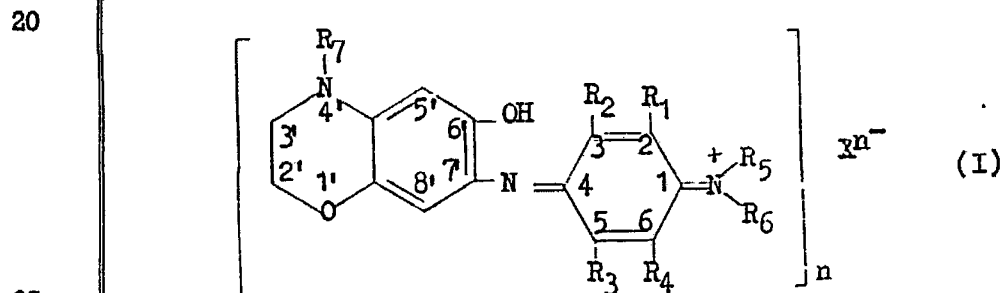
Colorante del Ejemplo 5	0,05 g
Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotonico	2 g
Alcohol de 96 <sup>o</sup> , c.s.p.	50 <sup>o</sup>
10 Agua, c.s.p.	100 g
Trietanolamina, c.s.p.	pH 7

Esta solución, aplicada en loción de marcado so  
bre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad azul  
plateada muy luminosa.

15 En resumen, la Patente de Invención que se sol  
icita, deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de nuevas sa  
les de indaminas de fórmula:



donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> representan cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o de halógeno o un radical alquilo inferior o alcoxi inferior conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> representan cada uno de ellos o un radical alquilo inferior conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono o también

30

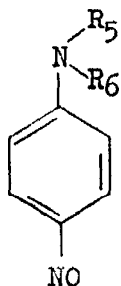
416014

- 15 -



1 un radical hidroxialquilo, aminoalquilo, acilaminoalquilo,  
piperidinoalquilo o morfolinoalquilo,  $R_7$  es un átomo de hi-  
drógeno o un radical metilo o etilo,  $n$  es un número entero  
5 igual a 1 ó 2 y  $X^{n-}$  es un anión monovalente o divalente de-  
rivado de un ácido mineral u orgánico y en particular  $CH_3CO_2^-$ ,  
 $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $[Cl_3Zn]^-$  o  $S_2O_8^{2-}$ , (bien entendido, la fórmula (I)  
no excluye las formas tautómeras posibles de estas nuevas  
sales de indaminas); cuyo procedimiento consiste en:

10 Condensar una para-nitrosoanilina sustituida de  
fórmula general:



15

donde  $R_5$  y  $R_6$  tienen el significado indicado anteriormente,  
con una 6-hidroxi-fenomorfolina, efectuándose esta condensa-  
ción en medio alcohólico y en presencia de cloruro de cinc  
y conduciendo a la formación de un cloruro doble de cinc e  
20 indamina.

2. Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVAS SALES DE INDAMINAS.

25

Todo conforme queda descrito y reivindicado en  
la presente Memoria descriptiva que consta de quince páginas  
mecanografiadas.

Madrid, 16 de junio de 1.973

BERNARDO UNGRIA  
P.P.

30